

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات ، ابتکارات و

نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه

متعلق به دانشگاه رازی است.



دانشکده فنی مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی

بدون گرایش

بهینه سازی و مدل سازی حذف مواد آلاینده از محیط های آبی با استفاده از جذب سطحی

کربن فعال

استاد راهنما:

دکتر مجتبی احمدی

نگارش:

علیرضا تیموری تبار

مهر ماه ۱۳۹۰



دانشکده فنی مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی

بدون گرایش

نام دانشجو: علیرضا تیموری تبار

تحت عنوان

بهینه سازی و مدل سازی حذف مواد آلاینده از محیط های آبی با استفاده از جذب سطحی

کربن فعال

در تاریخ ۱۳۹۰/۷/۳۰ توسط هیات داوران زیر بررسی و با درجه به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنما دکتر مجتبی احمدی با مرتبه علمی استادیار امضا

۲- استاد داور داخل گروه دکتر لاله رجیبی با مرتبه علمی استادیار امضا

۳- استاد داور خارج از گروه دکتر سینا زرشکی با مرتبه علمی استادیار امضا

تالیف: امیر میراٹ و عزیز

با سپاس از جناب دکتر احمدی که علاوه بر استاد علم ، استاد اخلاق نیز هستند

چکیده

برای تصفیه پساب ها از روش های مختلفی استفاده می شود که جذب سطحی بر روی کربن فعال یک روش پرکاربرد است. مقدار سطح ویژه و قدرت جذب کربن فعال به نوع ماده اولیه و شیوه ساخت آن ، که به آن فعالسازی فیزیکی و شیمیایی می گویند بستگی دارد. ایزوترم های مختلفی برای بیان و مدل سازی جذب سطحی ارائه شده است. این ایزوترم ها برای پیش بینی و مدل سازی مقدار جذب ماده آلاینده بر روی کربن فعال در شرایط مختلف دمایی و pH های مختلف به کار می روند. متیلن آبی که خود یک ماده آلی می باشد به عنوان یک آلاینده آلی مدل در نظر گرفته شده و جذب متیلن آبی بر روی کربن فعال بررسی می گردد. ابتدا در یک pH ثابت که همان pH محلول است برای دماهای مختلف جذب را در طول زمان تا رسیدن به حالت تعادل (۱۲۰ دقیقه) ، اندازه گیری می کنیم و سپس در یک دمای ثابت ، pH ها را تغییر داده و جذب در طول زمان را اندازه می گیریم. از روی منحنی استاندارد ، که روش به دست آوردن آن توضیح داده می شود ، مقدار غلظت برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان به دست می آوریم. برای مدل سازی از منطبق کردن اطلاعات آزمایشگاهی جذب سطحی متیلن آبی بر روی کربن فعال ، با ایزوترم های مختلف استفاده کرده و پس از محاسبه ثوابت ایزوترم ها ، معادلات ایزوترم های فروندلیچ و لانگمویر را به دست می آوریم که این ثوابت به صورت یک جدول ارائه می گردد. و حالت های بهینه برای جذب بهتر در دماها و pH های مختلف را نیز بررسی می کنیم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول : مقدمه ای بر تصفیه پساب ها
۳	فصل دوم : آشنایی با کربن فعال و جذب سطحی
۴	۱-۲- تهیه کربن اکتیو
۶	۲-۲- انواع فعال سازی
۶	۱-۲-۲- روش فعالسازی فیزیکی
۶	۲-۲-۲- روش فعالسازی شیمیایی
۸	۳-۲- کاربردهای کربن اکتیو
۸	۱-۳-۲- کاربرد کربن اکتیو در فاز گاز
۸	۲-۳-۲- کاربرد کربن اکتیو در فاز مایع
۹	۴-۲- تعیین سطح ویژه
۹	۱-۴-۲- روش های اندازه گیری سطح ویژه
۹	۲-۴-۲- تعیین اندازه ، شکل و مساحت سطحی
۱۰	۳-۴-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM
۱۰	۴-۴-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM
۱۰	۵-۴-۲- میکروسکوپ های با پراب روبشی SPM
۱۰	۶-۴-۲- BET پیکنومتری
۱۲	۵-۲- جذب سطحی
۱۲	۱-۵-۲- انواع جذب سطحی
۱۳	۲-۵-۲- هفت اختلاف بین جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی

فصل سوم : انواع ایزوترم ها و مدل های جذب	۱۵
۱-۳- ایزوترم لانگمویر	۱۷
۲-۳- ایزوترم فروندلیچ	۱۸
۳-۳- ایزوترم تمکین	۱۸
۴-۳- ایزوترم دو بنین رادو شکویچ DR	۱۹
۵-۳- ایزوترم فلوری ها گینز	۲۰
۶-۳- ایزوترم HALSEY	۲۰
۷-۳- ایزوترم BET	۲۰
۸-۳- ایزوترم Sips	۲۱
۹-۳- ایزوترم Toth	۲۱
۱۰-۳- ایزوترم (RP) Redlich Petreson	۲۲
۱۱-۳- ایزوترم Khan	۲۲
۱۲-۳- ایزوترم Radke-Prausnitz	۲۲
۱۳-۳- ایزوترم Dubinin-Radushkevich	۲۳
۱۴-۳- ایزوترم DRK	۲۳
۱۵-۳- مدل سنتیکی درجه اول	۲۳
۱۶-۳- مدل سنتیکی درجه دوم	۲۴
۱۷-۳- مدل سنتیکی درجه اول تصحیح شده	۲۴
فصل چهارم : بررسی خلاصه برخی از مقالات	۲۵
۱-۴- خلاصه مقاله ها و ثوابت ایزوترم های بررسی شده	۳۲
فصل پنجم : مواد و روش ها	۳۹
۱-۵- مواد مورد استفاده	۴۰
۲-۵- دستگاه های مورد استفاده	۴۰

.....	۳-۵- دستور العمل آزمایش	۴۰
.....	۴-۵- فرمول و ساختار شیمیایی متیلن آبی	۴۱
.....	۵-۵- به دست آوردن منحنی استاندارد (معیار)	۴۱
.....	فصل ششم : نتایج و بحث	۴۴
.....	۱-۶- آزمایش شماره ۱	۴۵
.....	۲-۶- آزمایش شماره ۲	۵۲
.....	۳-۶- آزمایش شماره ۳	۵۷
.....	۴-۶- آزمایش شماره ۴	۶۳
.....	۵-۶- آزمایش شماره ۵	۶۸
.....	۶-۶- آزمایش شماره ۶	۷۳
.....	۷-۶- آزمایش شماره ۷	۷۷
.....	۸-۶- بحث و نتیجه گیری	۸۱
.....	۹-۶- ضرایب به دست آمده برای ثوابت ایزوترم های فروندلیچ و لانگمویر	۸۳
.....	منابع	۸۴

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۴۱	شکل ۱-۵ : ساختار شیمیایی متیلن آبی
۴۲	شکل ۲-۵: منحنی استاندارد (معیار) ، جذب بر حسب غلظت
	شکل (۲-۶): نمودار تغییرات غلظت متیلن آبی بر حسب زمان
۴۶	برای غلظت های اولیه مختلف 20°C , $\text{pH}=4$
۴۶	شکل ۳-۶ : نمودار q_e متیلن آبی جذب شده بر حسب غلظت اولیه 20°C , $\text{pH}=4$
۴۷	شکل ۴-۶ : رسم عکس q تعادلی بر حسب عکس غلظت تعادلی 20°C , $\text{pH}=4$
۴۸	شکل ۵-۶ : رسم $\ln q_e$ بر حسب $\ln c_e$ و 20°C , $\text{pH}=4$
۴۹	شکل ۶-۶ : نمودار بازده برای غلظت های اولیه متفاوت بر حسب زمان ، 20°C , $\text{pH}=4$
	شکل ۷-۶ : شامل ۵ نمودار ، رسم عکس بازده بر حسب عکس زمان
۵۱و۵۰	برای به دست آوردن ثوابت a , b ; 20°C , $\text{pH}=4$
	شکل ۹-۶ : نمودار تغییرات غلظت متیلن آبی
۵۳	برای غلظت های اولیه متفاوت بر حسب زمان 30°C , $\text{pH}=4$
۵۴	شکل ۱۰-۶ : نمودار q تعادلی متیلن آبی جذب شده بر حسب غلظت اولیه 30°C , $\text{pH}=4$
۵۴	شکل ۱۱-۶ : نمودار عکس q تعادلی بر حسب عکس غلظت تعادلی 30°C , $\text{pH}=4$
۵۵	شکل ۱۲-۶ : نمودار $\ln q_e$ بر حسب $\ln c_e$ و 30°C , $\text{pH}=4$
۵۶	شکل ۱۳-۶ : نمودار بازده برای غلظت های متفاوت بر حسب زمان و 30°C , $\text{pH}=4$
	شکل ۱۹-۶ : نمودار تغییرات غلظت متیلن آبی
۵۹	برای غلظت های اولیه متفاوت بر حسب زمان 40°C , $\text{pH}=4$
۶۰	شکل ۲۰-۶ : نمودار q تعادلی متیلن آبی جذب شده بر حسب غلظت اولیه 40°C , $\text{pH}=4$
۶۰	شکل ۲۱-۶ : نمودار عکس q تعادلی بر حسب عکس غلظت تعادلی 40°C , $\text{pH}=4$
۶۱	شکل ۲۲-۶ : نمودار $\ln q_e$ بر حسب $\ln c_e$ و 40°C , $\text{pH}=4$

عنوان شکل

صفحه

- شکل ۶-۲۳ : نمودار بازده برای غلظت های متفاوت برحسب زمان و 40°C , $\text{pH}=4$ ۶۲
- شکل ۶-۲۷ : نمودار غلظت متیلن آبی
- برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان 50°C , $\text{pH}=4$ ۶۴
- شکل ۶-۲۸ : نمودار q تعادلی متیلن آبی جذب شده برحسب غلظت اولیه 50°C , $\text{pH}=4$ ۶۵
- شکل ۶-۲۹ : نمودار عکس q تعادلی برحسب عکس غلظت تعادلی 50°C , $\text{pH}=4$ ۶۵
- شکل ۶-۳۰ : رسم $\ln q_e$ برحسب $\ln c_e$ و 50°C , $\text{pH}=4$ ۶۶
- شکل ۶-۳۱ : نمودار بازده برای غلظت های متفاوت برحسب زمان و 50°C , $\text{pH}=4$ ۶۷
- شکل ۶-۳۵ : نمودار تغییرات غلظت متیلن آبی
- برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان 30°C , $\text{pH}=6.3$ ۶۹
- شکل ۶-۳۶ : نمودار q تعادلی متیلن آبی جذب شده برحسب غلظت اولیه 30°C , $\text{pH}=6.3$ ۷۰
- شکل ۶-۳۷ : نمودار عکس q تعادلی برحسب عکس غلظت تعادلی 30°C , $\text{pH}=6.3$ ۷۰
- شکل ۶-۳۸ : نمودار $\ln q_e$ برحسب $\ln c_e$ و 30°C , $\text{pH}=6.3$ ۷۱
- شکل ۶-۳۹ : نمودار بازده برای غلظت های متفاوت برحسب زمان و 30°C , $\text{pH}=6.3$ ۷۲
- شکل ۶-۴۱ : نمودار تغییرات غلظت متیلن آبی
- برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان 30°C , $\text{pH}=2.4$ ۷۴
- شکل ۶-۴۲ : نمودار q تعادلی متیلن آبی جذب شده برحسب غلظت اولیه 30°C , $\text{pH}=2.4$ ۷۴
- شکل ۶-۴۳ : نمودار ce/q_e برحسب غلظت تعادلی ، 30°C , $\text{pH}=2.4$ ۷۵
- شکل ۶-۴۴ : نمودار $\ln q_e$ برحسب $\ln c_e$ و 30°C , $\text{pH}=2.4$ ۷۵
- شکل ۶-۴۵ : نمودار بازده برای غلظت های متفاوت برحسب زمان و 30°C , $\text{pH}=2.4$ ۷۶
- شکل ۶-۴۷ : نمودار تغییرات غلظت متیلن آبی
- برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان 30°C , $\text{pH}=3.6$ ۷۸
- شکل ۶-۴۸ : نمودار q تعادلی متیلن آبی جذب شده برحسب غلظت اولیه 30°C , $\text{pH}=3.6$ ۷۸
- شکل ۶-۴۹ : نمودار $1/q_e$ برحسب $1/c_e$ ، 30°C , $\text{pH}=3.6$ ۷۹

عنوان شکل

صفحه

- شکل ۵۰-۶ : نمودار $\ln q_e$ برحسب $\ln c_e$ ، $pH=3.6$ ، $30^\circ c$ ۷۹
- شکل ۵۱-۶ : نمودار بازده برای غلظت های متفاوت برحسب زمان ، $pH=3.6$ ، $30^\circ c$ ۸۰
- شکل ۵۲-۶ : نمودار q_e برحسب دما برای غلظت های اولیه متفاوت و نیم گرم کربن فعال ۸۱
- شکل ۵۳-۶ : نمودار q_e برحسب دما برای غلظت های اولیه متفاوت و یک گرم کربن فعال ۸۱
- شکل ۵۴-۶ : نمودار Re برحسب pH برای غلظت های اولیه متفاوت ۸۲

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان جدول
۳۲	جدول ۴-۱ : خلاصه مقاله ها و ثوابت ایزوترم های بررسی شده
۴۲	جدول ۵-۲: مقادیر جذب برحسب غلظت
۴۵	جدول ۶-۱ : مقدار جذب متیلن آبی برحسب زمان برای غلظت های اولیه مختلف ، 20°C , $\text{pH}=4$
۴۵	جدول ۶-۲ : محاسبه غلظت متیلن آبی برحسب زمان برای غلظت های اولیه مختلف 20°C , $\text{pH}=4$
۴۷	جدول ۶-۴ : محاسبه عکس q تعادلی برحسب عکس غلظت تعادلی 20°C , $\text{pH}=4$
۴۷	جدول ۶-۵ : محاسبه $\ln q_e$ برحسب $\ln c_e$ و 20°C , $\text{pH}=4$
۴۸	جدول ۶-۶ : محاسبه بازده برای غلظت های متفاوت برحسب زمان و 20°C , $\text{pH}=4$
۴۹	جدول ۶-۷ : محاسبه عکس بازده و عکس زمان ، 20°C , $\text{pH}=4$
۵۲	جدول ۶-۸ : مقدار جذب متیلن آبی برحسب زمان برای غلظت های اولیه مختلف ، 30°C , $\text{pH}=4$
	جدول ۶-۹ : محاسبه تغییرات غلظت متیلن آبی برحسب زمان
۵۳	برای غلظت های اولیه مختلف 30°C , $\text{pH}=4$
۵۴	جدول ۶-۱۱ : محاسبه عکس q تعادلی برحسب عکس غلظت تعادلی 30°C , $\text{pH}=4$
۵۵	جدول ۶-۱۲ : محاسبه $\ln q_e$ برحسب $\ln c_e$ و 30°C , $\text{pH}=4$
۵۶	جدول ۶-۱۳ : محاسبه بازده برای غلظت های متفاوت برحسب زمان و 30°C , $\text{pH}=4$
۵۷	جدول ۶-۱۴ : محاسبه عکس بازده و عکس زمان ، 30°C , $\text{pH}=4$
	جدول ۶-۱۵ : محاسبه ضرایب a , b و ضریب همبستگی (فرمول ۶-۳) ،
۵۷	برای غلظت های متفاوت برحسب زمان و 30°C , $\text{pH}=4$
۵۸	جدول ۶-۱۶ : تغییرات جذب متیلن آبی برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان 40°C , $\text{pH}=4$
	جدول ۶-۱۷ : محاسبه تغییرات غلظت متیلن آبی
۵۸	برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان 40°C , $\text{pH}=4$
۵۸	جدول ۶-۱۸ : تغییرات جذب متیلن آبی برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان 40°C , $\text{pH}=4$

عنوان جدول

صفحه

جدول ۶-۱۹: محاسبه تغییرات غلظت متیلن آبی

- ۵۹ برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان 40°C , $\text{pH}=4$
- ۶۰ جدول ۶-۲۱: محاسبه عکس q تعادلی برحسب عکس غلظت تعادلی 40°C , $\text{pH}=4$
- ۶۱ جدول ۶-۲۲: محاسبه $\ln q_e$ برحسب $\ln c_e$ و 40°C , $\text{pH}=4$
- ۶۱ جدول ۶-۲۳: محاسبه بازده برای غلظت های متفاوت برحسب زمان و 40°C , $\text{pH}=4$
- ۶۲ جدول ۶-۲۴: محاسبه عکس بازده برحسب عکس زمان و 40°C , $\text{pH}=4$
- جدول ۶-۲۵: محاسبه ضرایب a , b و ضریب همبستگی (فرمول ۶-۳)،
- ۶۳ برای غلظت های متفاوت برحسب زمان و 40°C , $\text{pH}=4$
- ۶۳ جدول ۶-۲۶: تغییرات جذب متیلن آبی برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان 50°C , $\text{pH}=4$
- ۶۴ جدول ۶-۲۷: محاسبه غلظت متیلن آبی برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان 50°C , $\text{pH}=4$
- ۶۵ جدول ۶-۲۹: محاسبه عکس q تعادلی برحسب عکس غلظت تعادلی 50°C , $\text{pH}=4$
- ۶۶ جدول ۶-۳۰: محاسبه $\ln q_e$ برحسب $\ln c_e$ و 50°C , $\text{pH}=4$
- ۶۷ جدول ۶-۳۱: محاسبه بازده برای غلظت های متفاوت برحسب زمان و 50°C , $\text{pH}=4$
- ۶۸ جدول ۶-۳۲: محاسبه عکس بازده برحسب عکس زمان و 50°C , $\text{pH}=4$
- جدول ۶-۳۳: محاسبه ضرایب a , b و ضریب همبستگی (فرمول ۶-۳)،
- ۶۸ برای غلظت های متفاوت برحسب زمان و 50°C , $\text{pH}=4$
- ۶۹ جدول ۶-۳۴: تغییرات جذب متیلن آبی برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان 30°C , $\text{pH}=6.3$
- ۶۹ جدول ۶-۳۵: محاسبه غلظت متیلن آبی برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان 30°C , $\text{pH}=6.3$
- ۷۰ جدول ۶-۳۷: محاسبه عکس q تعادلی برحسب عکس غلظت تعادلی 30°C , $\text{pH}=6.3$
- ۷۱ جدول ۶-۳۸: محاسبه $\ln q_e$ برحسب $\ln c_e$ و 30°C , $\text{pH}=6.3$
- ۷۲ جدول ۶-۳۹: محاسبه بازده برای غلظت های متفاوت برحسب زمان و 30°C , $\text{pH}=6.3$
- ۷۳ جدول ۶-۴۰: تغییرات جذب متیلن آبی برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان 30°C , $\text{pH}=2.4$

جدول ۶-۴۱ : محاسبه تغییرات غلظت متیلن آبی

۷۳ برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان 30°C , $\text{pH}=2.4$

جدول ۶-۴۳ : محاسبه ce/qe برحسب غلظت تعادلی ، 30°C , $\text{pH}=2.4$ ۷۵

جدول ۶-۴۴ : محاسبه $\ln qe$ برحسب $\ln ce$ ، 30°C , $\text{pH}=2.4$ ۷۵

جدول ۶-۴۵ : محاسبه بازده برای غلظت های متفاوت برحسب زمان و 30°C , $\text{pH}=2.4$ ۷۶

جدول ۶-۴۶ : تغییرات جذب متیلن آبی برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان 30°C , $\text{pH}=3.6$... ۷۷

جدول ۶-۴۷ : محاسبه تغییرات غلظت متیلن آبی

۷۷ برای غلظت های اولیه متفاوت برحسب زمان 30°C , $\text{pH}=3.6$

جدول ۶-۴۹ : محاسبه $1/qe$ برحسب $1/ce$ ، 30°C , $\text{pH}=3.6$ ۷۹

جدول ۶-۵۰ : محاسبه $\ln qe$ برحسب $\ln ce$ ، 30°C , $\text{pH}=3.6$ ۷۹

جدول ۶-۵۱ : محاسبه بازده برای غلظت های متفاوت برحسب زمان ، 30°C , $\text{pH}=3.6$ ۸۰

جدول ۶-۵۲ : مقادیر qe برحسب دما برای غلظت های اولیه متفاوت ۸۱

جدول ۶-۵۴ : مقادیر Re برحسب pH برای غلظت های اولیه متفاوت ۸۲

جدول ۶-۵۵ : ثوابت ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ محاسبه شده در دما ها و pH های مختلف ۸۳

مخفف ها یا کوتاه نوشت ها

TEM : Transmission Electron Microscope

SEM : Scanning Electron Microscope

TEM : Transmission Electron Microscope

TGA : Thermal Gravimetric Analysis

فصل اول

مقدمه ای بر تصفیه پساب ها

در تصفیه پساب ها از روش های بیولوژیکی و غیر بیولوژیکی می توان استفاده نمود که در روش های بیولوژیکی با استفاده از میکرو ارگانیسم ها تصفیه صورت می گیرد . میکرو ارگانیسم ها مانند باکتریها، جلبک ها ، قارچ ها و البته فلزات سنگین را با روش های بیولوژیکی نمی توان تصفیه کرد ، تصفیه فلزات سنگین بسیار مهم است چون فلزات سنگین موجود در آب ، به مرور در بدن جانداران جمع شده و سبب بروز سرطان می شوند.

در روش های **abiotic** غیر وابسته به موجودات زنده می توان از روش های زیر نام برد:

■ ترسیب (رسوب دادن) شیمیایی

■ جذب سطحی

■ تبادل یونی

■ فرآیند های غشایی

■ الکترو شیمیایی

■ شناور سازی یونی

و روش های **Biotic** وابسته به ارگانیسم های زنده شامل تجمع بیولوژیکی و جذب بیولوژیکی است .

در روش تبادل یونی که با استفاده از رزین های مصنوعی و طبیعی تصفیه صورت می گیرد. می توان یونهای کلسیم و منیزیم و بی کربنات را از آب حذف کرد . این یونها با یونهای هیدروژن و هیدروکسیل تعویض می شوند . احیای ستونهای تبادل یونی با اسیدهای قوی ، پسابهایی غنی از یونهای را تولید می کند که این یونها به راحتی ته نشین می شوند. بالاخص زمانی که با سایر پسابها مخلوط شوند . جاذب ها موادی هستند طبیعی یا مصنوعی و سنتزی که بنا بر نوع کاربری ، ساختاری بی شکل ، نیمه کریستایی و پر از خلل و فرج دارند. برای نمونه انواع کربن های فعال ، غشاهای مولکولی و سیلیکاژل را می توان نام برد . در این پروژه ما به بررسی و مدل سازی جذب متیلن آبی به عنوان رنگدانه بر کربن فعال می پردازیم . جذب یک پدیده گرمازاست و می بایست از تماس متیلن آبی با چشم جلوگیری کرد چون به چشم آسیب جدی وارد می کنند .

فصل دوم

آشنایی با کربن فعال و جذب سطحی